



Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
Curso de Graduação em Química Bacharelado

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DO PEI HIDROFOBICAMENTE
MODIFICADO COMO AGENTE DE ESTABILIZAÇÃO DE
EMULSÕES DO TIPO ÓLEO EM ÁGUA**

ROBSON DA SILVA

FLORIANÓPOLIS/SC

NOVEMBRO – 2008

ROBSON DA SILVA

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DO PEI
HIDROFOBICAMENTE MODIFICADO COMO AGENTE
DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES DO TIPO
ÓLEO EM ÁGUA**

Monografia apresentada ao curso de Graduação em Química (área de concentração: Físico-Química), da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenador de Estágio: Prof^a. Dra. Inês Maria Costa Brighente

Orientador: Prof. Dr. Edson Minatti

FLORIANÓPOLIS / SC

NOVEMBRO - 2008

RESUMO

Uma emulsão é um sistema heterogêneo disperso em que as fases são líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis. A aplicação prática de emulsões é considerável, e inclui produtos alimentares, preparações farmacêuticas, cosméticos, entre outros. Para preparar emulsões estáveis, um terceiro componente - um agente emulsificador (ou emulsificante) - precisa estar presente.

As funções de um agente emulsificador são facilitar a emulsão e promover a estabilidade da emulsão. O agente emulsificador forma um filme adsorvido sobre as gotas dispersas que ajuda a prevenir coagulação e coalescência, estabilizando as emulsões através de dois possíveis mecanismos: estabilização elétrica e estérea.

Neste trabalho, utilizamos como agente estabilizador de emulsões do tipo óleo em água um polieletrólito positivamente carregado: desta maneira, ambos os mecanismos de estabilização elétrica e estérica estarão presentes. O polímero é o PEI hidrofobicamente modificado, o poli(etilenoimina) N - dodecilado (PEI-DoD).

O PEI derivado mostrou-se eficiente na preparação de emulsões, demonstrando um valor médio de tamanho das gotículas em torno de 150 nm. A presença de lecitina nas emulsões diminuiu o tamanho das gotículas como também as tornaram menos polidispersas.

O potencial zeta medido nas partículas, em torno de 65-70 mV, é um valor considerado ótimo para manter as emulsões estáveis. A presença de lecitina nas formulações tornou o valor levemente superior, contribuindo também para a estabilidade das emulsões. Podemos concluir, assim, que as emulsões estudadas utilizando PEI-DoD se mostraram estáveis e o polímero hidrofobicamente modificada eficiente como agente estabilizante de emulsões do tipo O/A.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Edson Minatti pela orientação.

Ao professor Dr. Luis Guilherme C. Rego, pelo conhecimento transmitido e apoio.

Não poderia deixar de agradecer também os professores que contribuíram para a minha formação, como os profs. Drs. Almir Spinelli, Antônio Carlos Joussef, José Roberto Bertolino, Luiz Madureira e Marcus Sá.

Devo também aos companheiros do Polissol: Arlindo, Ismael, João, Klaiani, Leandro, Renato e Samuel, que me ajudaram com este trabalho. À professora Eleanara e Betina, por ceder espaço ao laboratório, como também à Letícia, por ajudar na confecção do trabalho e no preparo das emulsões. Também devo à Central de Análises aos laboratórios que contribuíram, direta ou indiretamente, para este trabalho: Polimat, Lacbio, Gepea e Biocatálise.

À todos meus amigos, que me acompanharam ao longo do curso, como também os de outrora.

À minha família, apesar de pequena e se resumir a minha mãe e meu irmão, sempre que precisei estiveram do meu lado e sem eles não estaria aqui hoje.

A professora Dra. Tereza Cristina.

Ao departamento de Química.

À UFSC.

“Preciso ter a habilidade e paciência de formular o que não está contido na linguagem de nosso tempo, pois o que é agora inteligível não tem sentido. Meus olhos são inúteis, pois devolvem apenas a imagem do que é conhecido. Meu corpo inteiro precisa tornar-se um constante feixe de luz, movendo-se com rapidez ainda maior, sem nunca parar, sem nunca olhar para trás, sem nunca diminuir.”,

Henry Miller

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Polímeros	1
1.1 Poli(etilenoimina).....	2
1.2 Surfactantes	3
1.3 Interações polímero-surfactante.....	5
1.4 Emulsões.....	6
1.4.1 Estabilidade de uma emulsão.....	8
1.4.2 Agentes estabilizantes.....	9
1.5 Técnicas experimentais	11
1.5.1 Fluorescência.....	11
2. JUSTIFICATIVA	13
3. OBJETIVOS	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1 Equipamentos	15
4.2 Reagentes	15
4.3 Síntese do derivado hidrofobicamente modificado PEI-DoD.....	15
4.4 Medidas de Fluorescência.....	16
4.5 Preparo das emulsões.....	17
4.6 Caracterização das emulsões.....	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
5.1 Síntese do derivado hidrofobicamente modificado do PEI	19
5.2 Interação polímero-surfactante: PEI e SDS/SDoD	20
5.3 Preparo e caracterização das emulsões	24
6. CONCLUSÃO	32
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33
8. ANEXOS.....	36

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de polímeros.	1
Figura 2. Estrutura do poli(etilenoimina) em sua forma linear e ramificada.....	2
Figura 3. Exemplos de surfactantes.....	4
Figura 4. Processo de micelização.....	5
Figura 5. Esquema de emulsões do tipo A/O e O/A.....	6
Figura 6. Modelo da camada de Stern.....	10
Figura 7. Diagrama de níveis de energia para uma molécula diatômica.....	11
Figura 8. Obtenção dos derivados hidrofobicamente modificados do PEI.....	
Figura 9. Estrutura do pireno, <i>Py</i>	16
Figura 10. Surfactantes utilizados no estudo da interação polímero-surfactante.....	17
Figura 11. Esquema de preparo das emulsões.....	18
Figura 12. Mecanismo SN_2 de dodecilação do PEI.....	19
Figura 13. Gráfico de fluorescência do pireno para PEI (□) e PEI-DoD (■).....	21
Figura 14. Gráfico de fluorescência do pireno em função da [SDS].....	22
Figura 15. Gráfico de fluorescência do pireno em função da [SDoD].....	24
Figura 16. Emulsões preparadas. <u>A</u> : PEI-DoD 0,5 % com lecitina; <u>B</u> : PEI-DoD 0,5 % sem lecitina; <u>C</u> : PEI-DoD 0,1 % sem lecitina; <u>D</u> : PEI-DoD 0,1 % com lecitina.....	25
Figura 17. Gráfico de distribuição do tamanho médio das gotículas para emulsões de PEI-DoD.....	26
Figura 18. Gráfico de distribuição do tamanho médio das gotículas para emulsões de PEI-DoD.....	27
Figura 19. Gráfico de potencial zeta para as emulsões de PEI-DoD.....	29
Figura 20. Gráfico de potencial zeta para as emulsões de PEI-DoD.....	30

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Estudo da interação entre PEI e PEI-DoD com SDS.....	23
Tabela 2. Tamanho médio, Z , e a polidispersidade, Pdi , das gotículas para as emulsões de PEI-DoD.....	28
Tabela 3. Potencial zeta médio das gotículas para as emulsões de PEI-DoD...	31

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

PEI	Poli(etilenoimina)
PEI-DoD	Poli(etilenoimina) dodecilado
PET	Poli(etilenotereftalato)
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
PVP	Poli(vinil pirrolidona)
PEO	Poli(etilenoglicol)
SDS	Dodecil sulfato de sódio
SDoD	Dodecanoato de sódio
CTAB	Brometo de n-hexadecil trimetil amônio
cmc	Concentração micelar crítica
cac	Concentração de agregação crítica
RMN	Ressonância magnética nuclear
EHL	Equilíbrio hidrofílico-lipofílico
Py	Pireno
M	mol.L^{-1}
mM	$10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
kDa	10^3 Daltons
nm	nanômetros
mV	10^{-3} Volts

1. INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros

Polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu tamanho, sua estrutura química e interações intra e intermoleculares. Possuem unidades químicas que são unidas por ligações covalentes, que se repetem ao longo da cadeia. Eles podem ser naturais, como a seda, a celulose, as fibras de algodão, etc., ou sintéticos, como o poli-propileno (PP), o poli(tereftalato de etileno) (PET), o polietileno (PE), o poli(cloreto de vinila) (PVC), etc.¹ Alguns exemplos de polímeros encontram-se na **Figura 1**.

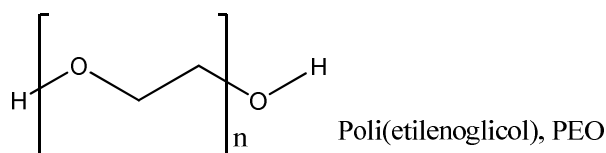
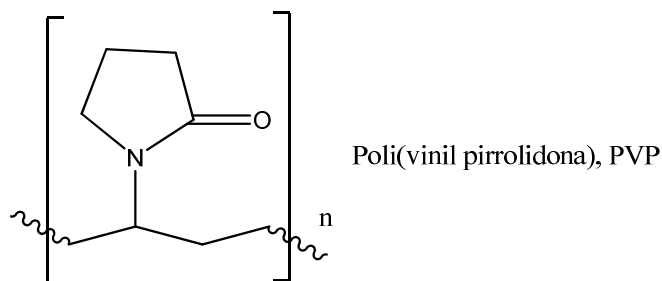
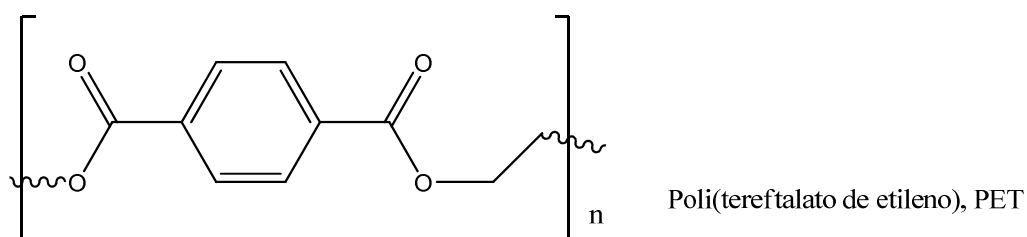


Figura 1. Exemplos de polímeros.

Os primeiros polímeros usados foram produtos naturais, especialmente algodão, amido, proteínas e lã. No começo do século 20, polímeros sintéticos foram feitos. Os

primeiros polímeros de importância, baquelita e nylon, mostraram as tremendas possibilidades dos novos materiais. As cadeias poliméricas tem três propriedades básicas: massa molar e distribuição de massa molar; a conformação das cadeias no espaço e a configuração da cadeia. O termo conformação das cadeias refere-se aos diferentes arranjos dos átomos e substituintes da cadeia polimérica provocados por rotações sobre ligações simples e o termo configuração de cadeia refere-se a organização dos átomos ao longo da cadeia.²

1.1.1 Poli(etilenoimina) (PEI)

O poli(etilenoimina) (PEI) é um polieletrólito fraco. Sua forma ramificada é usada extensivamente na formulação de espessantes, agentes floclulantes, adesivos, especialmente na indústria de papel. É utilizado também para finalidades biológicas. A fim de purificar proteínas solúveis, podem ser aplicados para floclular contaminadores celulares como ácidos nucléicos e lipídios. Além disso, PEI tem se mostrado uma valiosa ferramenta na biotecnologia, em formulações para a transfecção e expressão de genes *in vitro* e *in vivo*.³ Este polieletrólito é catiônico e contém grupos amino primário, secundário e terciário (**Figura 2**). O grau de protonação destes grupos amino é fortemente dependente do pH, e conseqüentemente a densidade de carga do PEI varia com o pH.⁴ É sugerido que a protonação dos grupos amino é suprimida por grupos catiônicos ou hidrofóbicos presentes no polímero.⁵

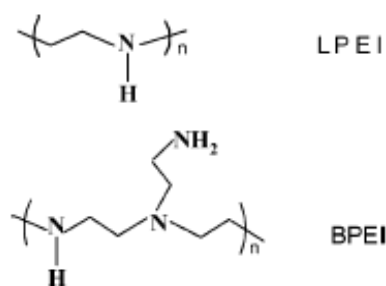


Figura 2. Estrutura do poli(etilenoimina) em sua forma linear e ramificada.

Os grupos amino terciários representam um ponto de ramificação na estrutura do polímero. Os nitrogênios do grupo amino do PEI podem ser facilmente modificados por alquilação, acilação ou formação de iminas, permitindo a incorporação de vários compostos catalíticos na estrutura do polímero.⁵

1.2 Surfactantes

Materiais com atividade na superfície (surfactantes) consistem de moléculas contendo partes polar e não-polar (anfifílicas). A atividade na superfície é um fenômeno dinâmico, desde que o estado final da superfície ou interface representa um balanço entre a tendência em direção a adsorção e a tendência em direção a mistura completa devido o movimento térmico das moléculas.⁶

Surfactantes podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou zwitteriônicos de acordo com a carga carregada pela parte com atividade na superfície da molécula. Alguns exemplos estão demonstrados na **Figura 3**. Em adição, surfactantes são geralmente chamados de acordo com suas aplicações tecnológicas; portanto nomes como detergentes, agentes molhantes, emulsificantes e dispersantes.⁶

Soluções de materiais com surfactantes exibem propriedades físicas não-usuais. Em soluções diluídas o surfactante age como um soluto normal (e no caso de surfactantes iônicos, um comportamento normal de eletrólito é observado). Em concentrações definidas, entretanto, mudanças abruptas em diversas propriedades físicas, como pressão osmótica, turbidez, condutância elétrica e tensão superficial, tomam parte.⁶

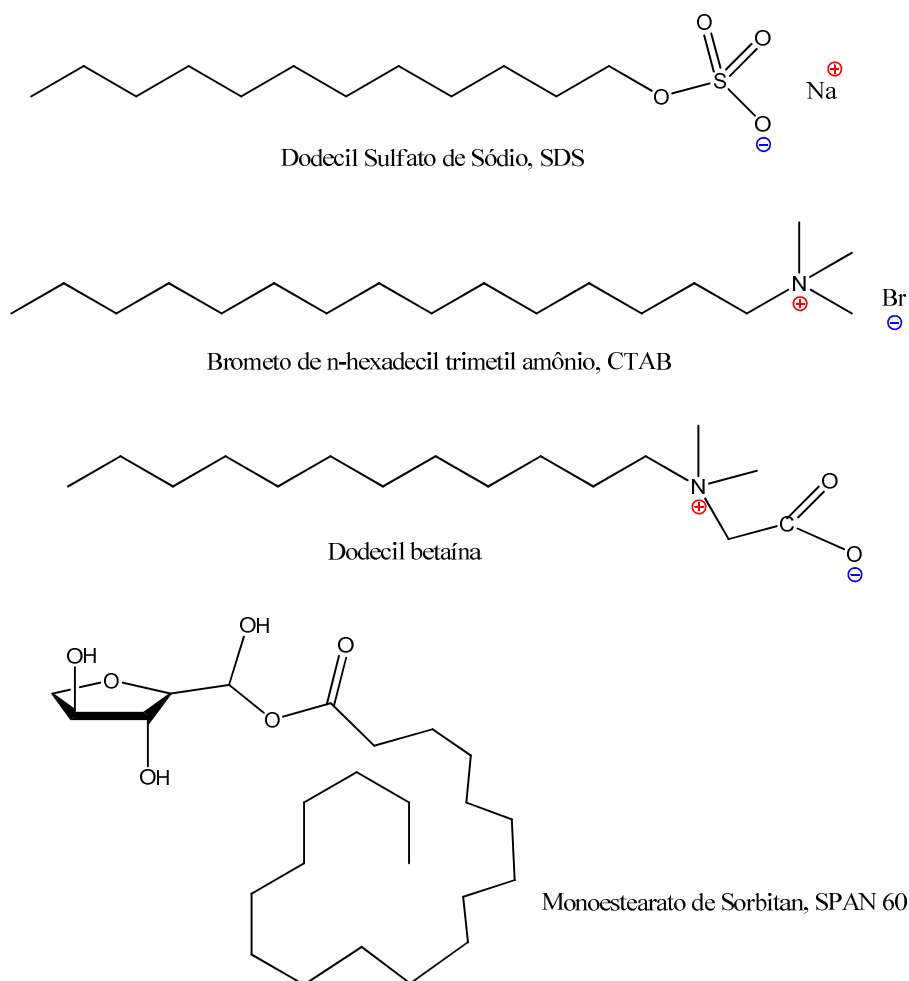


Figura 3. Exemplos de surfactantes.

McBain discutiu que esse comportamento aparentemente irregular pode ser explicado em termos de agregados organizados, ou micelas, de monômeros de surfactantes em que as cadeias de hidrocarbonetos lipofílicas são orientadas em direção ao interior da micela, deixando os grupos hidrofílicos em contato com o meio aquoso⁶ (**Figura 4**). A concentração em que a formação de micelas torna-se perceptível é chamada concentração micelar crítica, *cmc*.

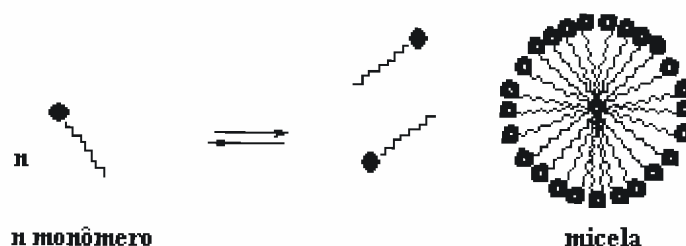


Figura 4. Processo de micelização.

Micelização é, portanto, um importante mecanismo de auto-associação espontânea em que a energia do sistema deve diminuir.⁶

1.3 Interações polímero-surfactante

Sistemas de misturas polímero–surfactante são objetos de pesquisas científicas promissoras e interdisciplinares que atrai grande interesse de pesquisadores.⁷ Sistemas de polímero–surfactante são essencialmente importantes desde que macromoléculas e agentes tenso-ativos são usualmente os componentes de cosméticos, detergentes e outras aplicações industriais. Portanto, um intensivo esforço tem sido feito para caracterizar a natureza destas interações assim como seu impacto na separação de fase, propriedades reológicas e interfaciais com especial relevância para suas várias aplicações comerciais.⁸

As propriedades e estruturas de complexos de polímeros-surfactantes dependem das características moleculares do polímero e surfactante.⁹ A interação é mais pronunciada no sistema consistindo de polímeros e surfactantes de cargas opostas, geralmente acompanhada de separação de fase. Então são gerados sistemas sem carga de polímero-surfactante, e interações mais fracas existem entre o polímero sem carga e o surfactante.⁹ Existem dois mecanismos de interação entre polímero e surfactantes de diferente intensidade, eletrostática e hidrofóbica.

Fortes atrações eletrostáticas e interações hidrofóbicas entre polieletrólitos e surfactantes de carga oposta ocorrem em concentrações de surfactantes de algumas ordens de magnitude abaixo da concentração micelar crítica do surfactante. A associação de um polieletrólito com um surfactante de carga oposta é geralmente

aceita como um processo de troca de íons, em que a atração eletrostática é reforçada por agregação cooperativa das moléculas de surfactante da superfície.¹⁰

Dependendo do sistema polímero-surfactante e da concentração de surfactante, o surfactante pode adsorver no polímero na forma de moléculas individuais ou pequenos agregados. Micelas mistas podem ser formadas com moléculas de surfactantes e segmentos hidrofóbicos do polímero. Em concentrações de surfactantes suficientemente altas, somente micelas de surfactantes livres são formadas na solução. Assim que a interação polímero-surfactante acontece, as propriedades do sistema mudam, e podem ser detectadas por várias técnicas como tensiometria, viscosimetria, reometria, métodos eletroquímicos, equilíbrio de diálise, RMN, fluorescência, entre outros.⁹

Os fatores determinantes para cooperatividade da ligação de um surfactante a um polieletrólito de carga oposta não estão bem esclarecidos ainda, mas pode-se incluir a natureza química, rigidez, densidade de carga, e a arquitetura molecular do polímero e também a natureza química das diferentes partes das moléculas de surfactantes.⁸

1.4 Emulsões

Emulsão é uma dispersão cuja fase dispersa é composta por gotículas de um líquido, distribuídas num veículo no qual é imiscível. Na terminologia das emulsões, a fase dispersa é conhecida como fase interna, e o meio dispersante como fase externa ou contínua.¹¹

Geralmente em emulsões temos a água ou uma solução aquosa como uma fase e um líquido orgânico insolúvel em água, que pode ser descrito como um óleo, na outra fase. Tais emulsões resultam naturalmente em dois tipos: óleo - em - água (O/A) e água - em - óleo (A/O), em que o segundo líquido forma a fase contínua (**Figura 5**). O termo emulsão é algumas vezes usado para descrever sistemas em que uma fase é sólida, porém foi líquida quando a dispersão foi formada.¹²

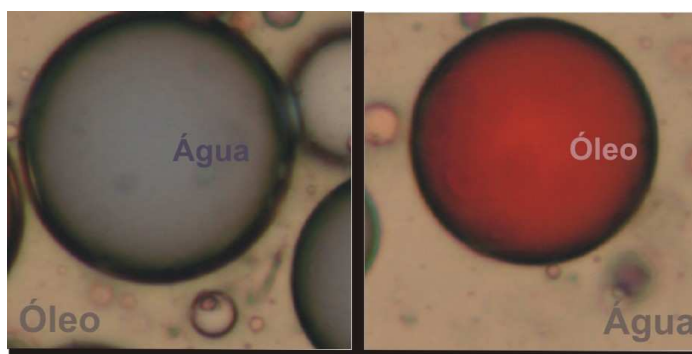


Figura 5. Esquema de emulsões do tipo A/O e O/A.

Para preparar uma emulsão óleo, água, emulsificante e energia são necessários. Isso pode ser interpretado de uma consideração de energia requerida para expandir a interface, $\Delta\sigma\gamma$ (em que $\Delta\sigma$ é o aumento da área superficial quando o a fase oleosa da solução de área A_1 produz um grande número de gotículas de área σ_2 ; $\sigma_2 \gg \sigma_1$, γ é a tensão interfacial). Sendo γ positivo, a energia para expandir a interface é grande e positiva. Esse termo de energia não pode ser compensado pela pequena entropia de dispersão $T\Delta S$ (que é também positiva) e a energia livre total de formação da emulsão, ΔG , é positiva:

$$\Delta G = \Delta\sigma\gamma - T\Delta S$$

Portanto, a formação de emulsões é um processo não-espontâneo e energia é necessária para produzir as gotículas. A formação de gotículas grandes (alguns micrometros) como é o caso em macro-emulsões é bastante fácil e então agitadores de alta velocidade são suficientes para produzir a emulsão. Em contraste, a formação de gotículas pequenas (submícron como o caso de nano-emulsões) é difícil e requer uma grande quantidade de energia ou emulsificante.¹³

A alta energia requerida para a formação de nano-emulsões pode ser entendida por uma consideração da pressão de *Laplace*, Δp (a diferença de pressão entre dentro e fora da gotícula):

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Em que r_1 e r_2 são os raios de curvatura da gota. Para uma gota esférica, $r_1 = r_2 = r$ e então:

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

Para quebrar uma gotícula em menores, a mesma precisa ser fortemente deformada e essa deformação aumenta Δp . Emulsificantes tem um papel principal na formação de nano-emulsões. Diminuindo a tensão interfacial, Δp é reduzida e então o estresse necessário para quebrar a gota é reduzido.¹³

O processo de emulsificação possibilita a preparação de misturas relativamente estáveis e homogêneas de dois líquidos imiscíveis. Isto permite a administração de um medicamento líquido na fórmula de glóbulos diminutos. O tamanho reduzido dos glóbulos de óleo pode torná-lo mais digerível e acelerar sua absorção, ou, se esse não for o objetivo, torná-lo mais eficaz.¹¹

1.4.1 Estabilidade de uma emulsão

Provavelmente a propriedade física mais importante de uma emulsão é sua estabilidade.⁶ Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis do ponto de vista físico - químico, separando - se rapidamente em duas fases imiscíveis de acordo com a estabilidade cinética.¹⁴

Em termos gerais, uma emulsão é considerada fisicamente instável quando: (a) em repouso, a fase dispersa ou interna tende a formar agregados de partículas. (b) grandes gotículas ou agregados de gotículas surgem na superfície ou se depositam no fundo do recipiente, formando uma camada concentrada da fase interna, e (c) todo o líquido ou parte do líquido da fase interna “desemulsifica” e forma uma camada distinta na superfície ou no fundo do recipiente, devido à coalescência dos glóbulos da fase interna.¹¹

Mecanismos de desestabilização física de uma emulsão incluem processos de variação do tamanho das gotículas de óleo, tal como a floculação e a coalescência, e fenômenos de migração de partículas como sedimentação e cremagem.¹⁴

Os processos primários para a degradação de emulsões é a cremagem e sedimentação (para emulsões O/A e A/O, respectivamente), coalescência e floculação.¹⁵ Cremagem e sedimentação são movimentos induzidos pela gravidade, causados pela diferença na densidade da fase aquosa e fase oleosa. Cremagem

envolve o surgimento de óleo na emulsão O/A, assim como sedimentação envolve o surgimento de água em uma emulsão A/O.¹⁶ Coalescência envolve a ligação irreversível de duas ou mais gotículas da emulsão, e é geralmente a mais severa forma de instabilidade.¹⁷

De acordo com a equação de *Stokes*:

$$v = \frac{2gr^2(\rho_o - \rho_w)}{9\eta_w}$$

Em que v é a velocidade de sedimentação, g é a aceleração da gravidade, r o raio da gotícula, $(\rho_o - \rho_w)$ a diferença entre as densidades da fase oleosa e fase aquosa e η_w a viscosidade da fase aquosa. A velocidade com que a fase dispersa de uma emulsão pode ser relacionada com fatores tais como tamanho das gotículas, diferença de densidade entre as fases e viscosidade da fase externa. É importante ressaltar que a velocidade de separação é maior quanto maior for a diferença de densidade entre as duas fases e quanto menor for a viscosidade da fase externa. Portanto, para aumentar a estabilidade de uma emulsão, o tamanho das gotículas deve ser o menor possível, a diferença de densidade entre a fase interna e externa deve ser mínima e a viscosidade da fase externa deve ser razoavelmente alta.¹¹

1.4.2 Agentes estabilizantes

Uma relativa estabilidade de uma emulsão é somente alcançada quando um terceiro componente está presente: um agente emulsificador ou emulsificante. Em termos gerais, o emulsificante diminui a tensão superficial e reduz a força motriz termodinâmica em direção à coalescência.¹²

Muito dos emulsificantes usados para estabilizar emulsões são ionizados, portanto as superfícies das gotículas carregam uma carga elétrica. Em emulsões O/A, a presença destas superfícies carregadas ocasionam a formação de uma dupla camada elétrica em volta das gotículas. Em essência, a superfície carregada atrai íons de carga oposta e repele íons de mesma carga formando uma atmosfera iônica onde o desequilíbrio entre cargas opostas e do mesmo sinal decresce com a distância da superfície, até que um balanço é alcançado. Se a concentração de íons na fase aquosa

é aumentada, a espessura efetiva da camada difusa é reduzida porque a compensação da carga superficial ocorre mais rapidamente. Se refinarmos a estrutura dessa camada difusa permitindo estimar o tamanho dos íons adsorvidos perto da camada temos a camada de Stern (**Figura 6**): uma camada simples de cargas opostas de tamanho finito adjacente à superfície. A camada difusa estende para fora da camada de Stern.¹²

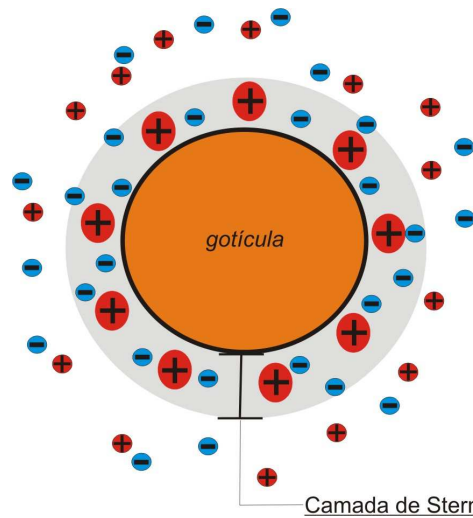


Figura 6. Modelo da camada de Stern.

A dupla camada é caracterizada por uma superfície de carga que é compensada por uma distribuição distinta de contra - íons. Quando duas gotículas aproximam - se a uma distância de separação h que é duas vezes a espessura da camada dupla, a repulsão ocorre visto que a dupla camada não pode ser desenvolvida. A magnitude de repulsão depende do potencial da superfície (ou o potencial do plano de cisalhamento, o potencial *zeta*, ζ), da concentração eletrolítica e valência. À concentrações baixas de eletrólito, a dupla camada é estendida e a energia repulsiva a distâncias intermediárias torna - se maior que as atrações de *van der Waals*, produzindo uma barreira de energia que previne a aproximação das gotículas.¹³

O potencial zeta reflete o potencial de superfície das partículas, o qual é influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de espécies iônicas presentes no meio aquoso da dispersão. Em módulo, um valor de potencial zeta relativamente alto é importante para uma boa estabilidade físico-química da suspensão

coloidal, pois grandes forças repulsivas tendem a evitar a agregação em função das colisões ocasionais de partículas adjacentes.¹⁸

Outro mecanismo de estabilização é encontrado quando o emulsificante é polimérico. Aqui o polímero projeta curvas e caudas na fase contínua e a interação dessas projeções impede a aproximação das gotículas da emulsão com outras. Uma carga elétrica com uma dupla camada associada não é necessária: mesmo gotículas não - carregadas podem ser estabilizadas por esse mecanismo. Em muitos casos a estabilização é gerada pelos dois efeitos estérico e elétrico e é conhecida como estabilização eletroestérica.¹² A efetividade de um tipo específico de substância em estabilizar uma emulsão depende do meio da emulsão, o tipo e tamanho da gotícula, a molhabilidade da gotícula e as interações entre gotículas.¹⁹

1.5 Técnicas experimentais

1.5.1 Fluorescência

Toda molécula possui uma série de níveis de energia intimamente espaçados e pode-se ir de um nível de mais baixa energia para um de alta energia por absorção de um discreto *quantum* de luz igual à diferença dos dois níveis de energia. Entre cada nível eletrônico principal existem vários níveis vibracionais da molécula.²⁰ Na **Figura 7**, que ilustra as várias energias potenciais de uma molécula diatômica, são indicados os vários níveis vibracionais, representados como as linhas horizontais para cada curva.

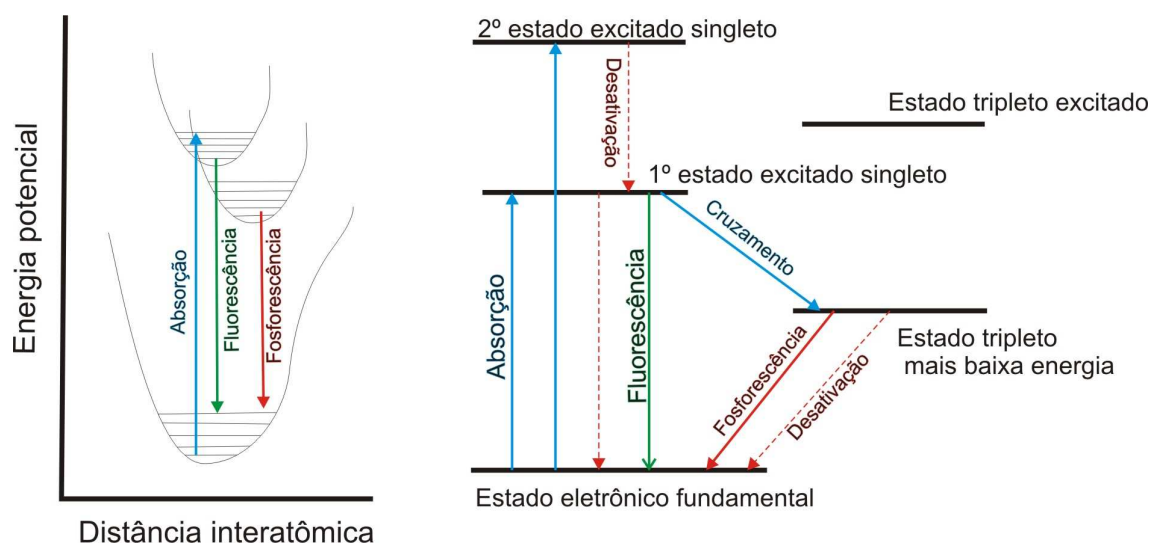


Figura 7. Diagrama de níveis de energia para uma molécula diatômica.

Quando um *quantum* de luz atinge uma molécula, é absorvido em cerca de 10^{-15} segundos, e uma transição para um estado eletrônico excitado ocorre (**Figura 7**). Durante o tempo que a molécula pode passar no estado excitado, 10^{-4} segundos, alguma energia em excesso do mais baixo nível de energia vibracional é rapidamente dissipada. O nível vibracional mais baixo ($v = 0$) do estado excitado de singlete S é alcançado. Se todo o excesso de energia não é dissipado por colisões com outras moléculas, o elétron retorna para o estado eletrônico fundamental, com emissão de energia. O fenômeno é chamado de fluorescência.

Sondas de fluorescência tornam-se um importante tópico de intenso crescimento para o estudo de transições conformacionais em macromoléculas sintéticas e biológicas. A importância deste método reside no fato que o espectro de fluorescência pode ser relacionado com o meio físico em que a sonda se encontra.²¹

2. JUSTIFICATIVA

A aplicação prática de emulsões é considerável, e inclui produtos alimentares, preparações farmacêuticas, cosméticos, entre outros. Para preparar emulsões estáveis, um terceiro componente - um agente emulsificador (ou emulsificante) - precisa estar presente.

As funções de um agente emulsificador são facilitar a emulsão e promover a estabilidade da emulsão. O agente emulsificador forma um filme adsorvido sobre as gotas dispersas que ajuda a prevenir coagulação e coalescência.

Assim, desenvolver um agente emulsificante eficiente que possa estabilizar elétrica e estéricamente emulsões é de extrema importância para o desenvolvimento de novas formulações farmacêuticas como também outras preparações industriais.

3. OBJETIVOS

Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é de modificar quimicamente a estrutura de um polieletrólito e investigar suas propriedades na emulsificação de óleo em água.

Objetivos específicos

Para poder alcançar o objetivo geral, as estratégias utilizadas neste trabalho são:

- Preparação de derivado hidrofobicamente modificado do PEI;
- Caracterização do derivado preparado;
- Investigação da interação do polímero modificado com surfactantes;
- Preparação de emulsões O/A utilizando PEI modificado como emulsificante;
- Caracterização físico-química e morfológica das gotas de óleo emulsificadas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Equipamentos

As leituras da intensidade de emissão de fluorescência foram realizadas no fluorímetro de marca Hitachi modelo *F-4500 Fluorescence Spectrophotometer*, com as amostras continuamente agitadas com uma barra para agitação magnética em uma célula de quartzo de 10 mm de caminho óptico. A fenda do monocromador de excitação foi ajustada para 10 nm e a fenda de emissão para 2,5 nm. A razão I_1/I_3 foi estimada levando em consideração o pico de intensidade máximo em 372.8 nm (I_1) e 384.0 nm (I_3). Os espectros de fluorescência foram lidos após a adição de cada mL da solução de surfactante.

4.2 Reagentes

O poli(etilenoimina), ramificado e de massa molar média 25 kDa foi obtido da Aldrich. O reagente brometo de dodecila e o solvente álcool terc-butílico foram obtidos da Vetec, enquanto o carbonato de potássio (K_2CO_3) foi obtido da Quimidrol. O dodecanoato de sódio (*SDoD*) foi preparado dissolvendo-se ácido dodecanóico em álcool etílico e sendo neutralizado com a adição de NaOH até atingir pH 9,6 para garantir que não exista mais ácido carboxílico. Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada.

4.3 Síntese do derivado hidrofobicamente modificado PEI-DoD 10 %

Em um balão de 125 mL, adicionou-se 2,64 g (0,06 mol por monômero) do PEI, 34 mL de álcool terc-butílico, 10,1 g de carbonato de potássio (K_2CO_3) e, gotejando-se, 1,5 mL (0,006 mol) de brometo de dodecila. Deixou-se a reação sob aquecimento (40° C) por sete dias, até não haver mais presença de brometo de dodecila acompanhada por cromatografia de camada delgada.

A mistura foi purificada por diálise, utilizando-se uma membrana 7 *Spectra/por Dialysis Membrane* (mwco. 2000) por sete dias, até não haver mudança significativa na

condutividade do meio. Em seguida, obteve-se o poli(etilenoimina) dodecilado (*PEI-DoD*) 10,1 % (m/v) seco por liofilização. O derivado alquilado foi caracterizado pela técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio, RMN- ^1H , e apresentou os seguintes deslocamentos químicos em CDCl_3 (δ , ppm): 0,85-0,88 [$\text{N-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_3$]; 1,24 [$\text{N-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_3$]; 2,38-2,78 [$\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$].

4.4 Medidas de fluorescência

As medidas foram realizadas utilizando como sonda de fluorescência o pireno (*Py*) (**Figura 9**). A solução de pireno $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ foi preparada a partir de uma solução estoque $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de *Py*.

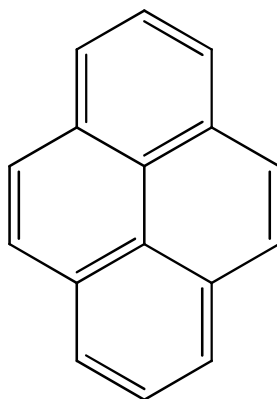


Figura 9. Estrutura do pireno, *Py*.

Soluções de *PEI-DoD* para as medidas de fluorescência foram preparadas dissolvendo o polímero em uma solução de pireno 10^{-6} mol/L e deixadas, no mínimo, por 12 horas sobre branda agitação. As soluções dos surfactantes utilizados, dodecil sulfato de sódio (*SDS*) e dodecanoato de sódio (*SDoD*) (**Figura 10**) foram preparadas dissolvendo-os na solução preparada de polímero e deixadas sob repouso por um mínimo de uma hora.

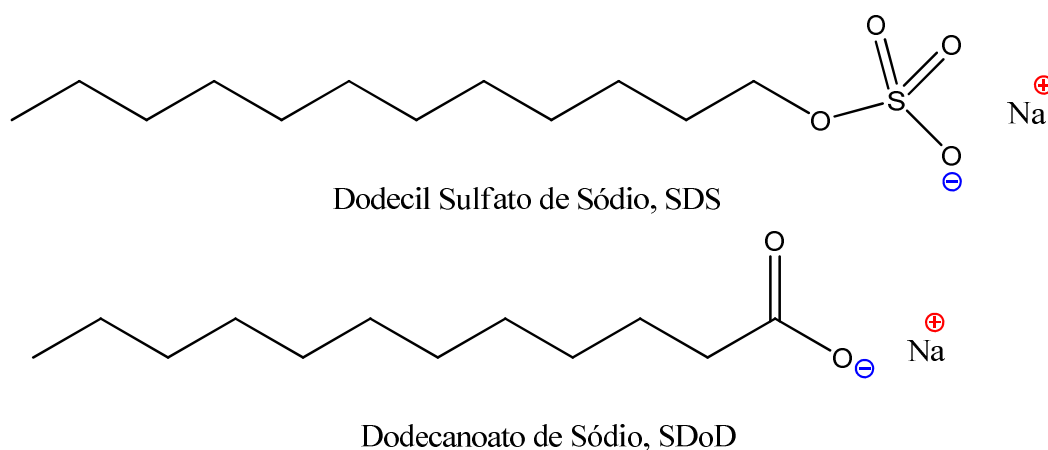


Figura 10. Surfactantes utilizados no estudo da interação polímero-surfactante.

4.5 Preparo das emulsões

As emulsões foram obtidas de acordo com a literatura.¹⁸ Foram inicialmente testadas emulsões com e sem a presença de lecitina de ovo, um agente emulsificante usado constantemente no preparo de emulsões, incorporado à fase oleosa. Testou-se, além da presença de lecitina, as concentrações de PEI-DoD de 0,1 % e 0,5 % (m/v). A proporção fase oleosa/fase aquosa utilizada foi de 20/80.

Para o preparo de emulsões sem a presença de lecitina, foram adicionados em um béquer 5 mL de uma solução de álcool e acetona a 100 mg de óleo de rícino; essa solução constitui-se a fase oleosa. Soluções de 20 mL de PEI-DoD, de concentrações 0,1 e 0,5 %, foram utilizadas como fase aquosa. Em seguida, a fase oleosa foi adicionada a fase aquosa, através de uma pipeta de Pasteur, sob agitação constante (**Figura 11**). Após aproximadamente 10 minutos, evaporou-se o solvente (álcool/acetona) em um rotaevaporador e obtiveram-se as emulsões.

Na presença de lecitina, o procedimento foi semelhante. Foram adicionados em um béquer 4 mL de uma solução de álcool e acetona, 1 mL de lecitina e 100 mg de óleo de rícino. A fase aquosa constitui-se de 20 mL de solução de PEI-DoD, de concentrações 0,1 % e 0,5 %. Em seguida, a fase oleosa foi adicionada a fase aquosa, através de uma pipeta de Pasteur, sob agitação constante. Após 10 minutos de agitação, o solvente foi evaporado em um rotaevaporador e as emulsões foram obtidas.

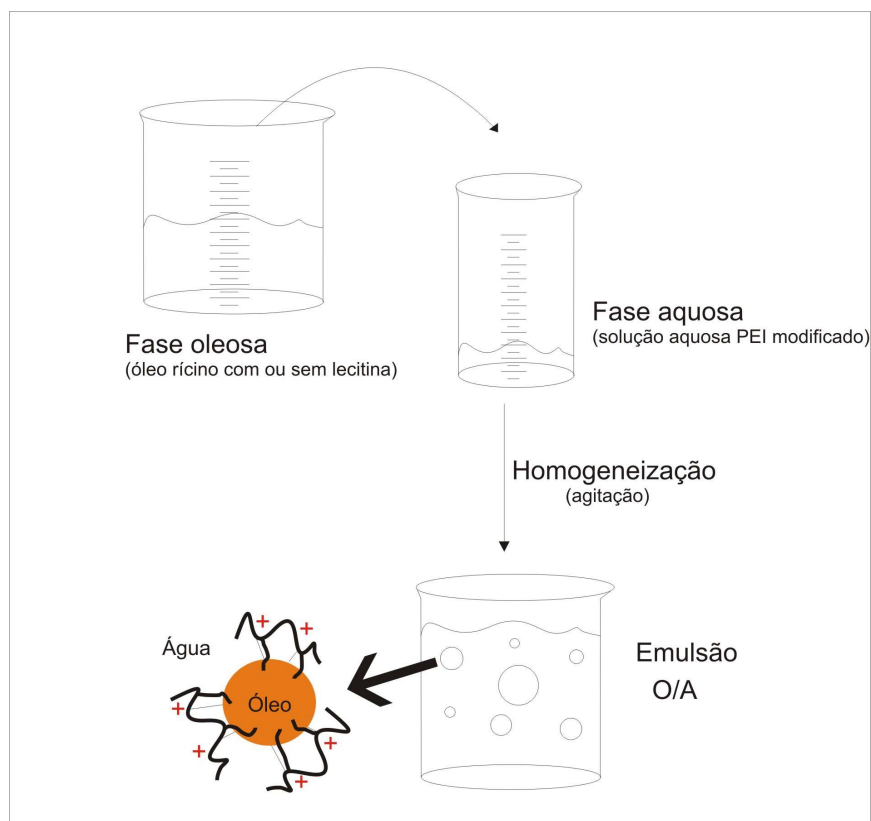


Figura 11. Esquema de preparo das emulsões

4.6 Caracterização das emulsões

A caracterização físico-química das emulsões foi realizada utilizando-se espectroscopia de correlação de fótons (PCS) e anemometria laser-Doppler, através do equipamento *Zetasizer Nano Series*, da Malvern. O aparelho fornece o tamanho médio, a distribuição de tamanho e a polidispersidade das gotículas das emulsões, como também o potencial zeta. Para a análise, as emulsões foram diluídas e filtradas através de um filtro de 0,45 μm . As medidas foram feitas em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do derivado hidrofobicamente modificado do PEI

A obtenção dos polímeros modificados por alquilação do PEI, através de, aproximadamente, 10 % de dodecilação, ocorreu através de uma reação S_N2 entre os grupos amino do polímero e o brometo de dodecila, em que o brometo, bom grupo de saída, é substituído pelo grupo amino, através do mecanismo demonstrado abaixo.

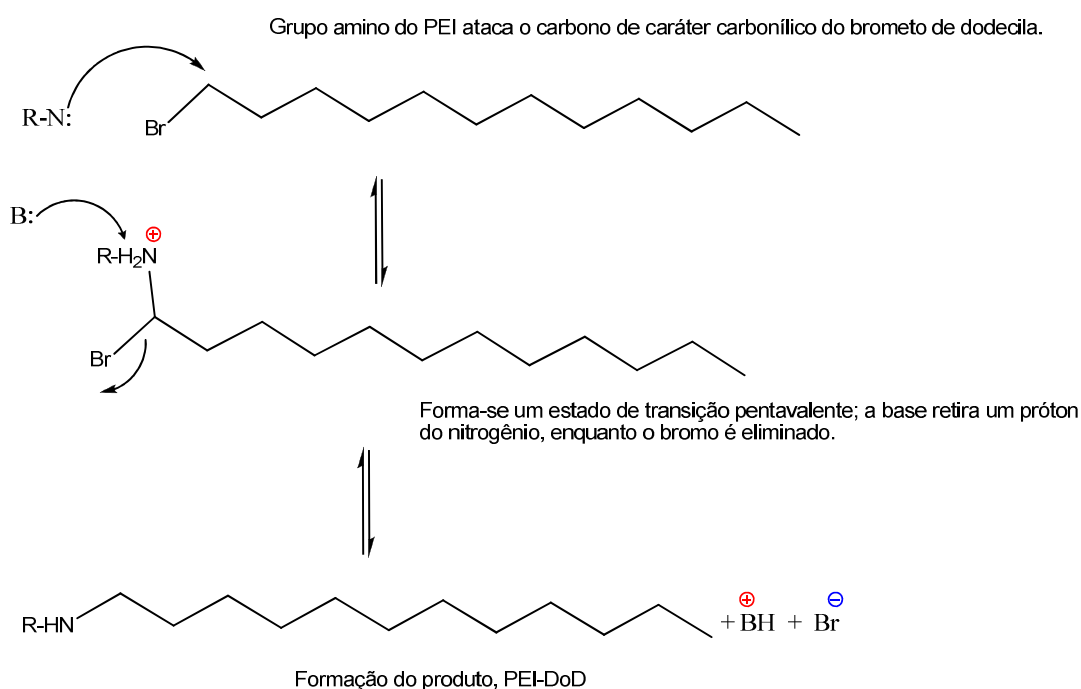


Figura 12. Mecanismo S_N2 de dodecilação do PEI.

A adição do carbonato de potássio foi necessária para neutralizar os íons H^+ oriundos da reação de alquilação. Após a síntese, o sistema da reação foi colocado em uma membrana para diálise, com tamanho de poro de 2000 g.mol^{-1} . Com isso, obtivemos o polímero isento de todos os outros reagentes e subprodutos da reação, só com a presença de água, que foi posteriormente retirada pelo processo de liofilização.

A caracterização do polímero modificado foi feita através da técnica de RMN- 1H . Através da análise do espectro (**Anexo 1**), pode-se observar pelos deslocamentos

químicos que a reação seguiu sem problemas, sem a presença de água ou outros contaminantes no polímero modificado. Os sinais obtidos, em CDCl_3 , foram (δ , ppm): 0,85-0,88 [$\text{N-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_3$]; 1,24 [$\text{N-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-CH}_3$]; 2,38-2,78 [$\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$].

Através da análise das integrais, concluiu-se que o polímero obtido possui 10, 1 % de alquilação, bastante próximo do valor originalmente esperado (cerca de 10,4 %). Também foi possível observar que a alquilação se deu nas aminas primárias e secundárias, já que o sinal referente a aminas terciárias (em torno de 3,3 ppm) não foi observado.

5.2 Interação polímero-surfactante: PEI-DoD e SDS/SDoD

A interação entre o polímero modificado, PEI-DoD, e os surfactantes aniônicos SDS e SDoD foi investigada. A interação entre o surfactantes SDS e o PEI está bem descrita na literatura^{4,7,8}, inclusive em nosso laboratório²², portanto o estudo da interação do PEI modificado com este surfactante pode ser utilizado como efeito de comparação entre o PEI e o PEI modificado, PEI-DoD.

Para a investigação da interação entre o polímero catiônico PEI-DoD e o surfactante de carga oposta SDS foi utilizada a técnica de fluorescência. Utilizou-se uma solução de PEI-DoD 0,1 % e, sob agitação, foram adicionados volumes de SDS. Após cada adição, esperou-se um tempo para a estabilização do sistema e a fluorescência foi medida.

A inibição da fluorescência do pireno indica que o mesmo está em um ambiente apolar. Em presença de PEI-DoD, o ambiente fica mais hidrofóbico em relação ao PEI, comprovado pela **Figura 13**. A razão entre as intensidades I_1/I_3 para na presença de PEI é de 1,8, enquanto que para o PEI-DoD o valor encontrado é 1,17. Isto demonstra que a hidrofobicidade do meio foi aumentada, evidenciando o maior caráter hidrofóbico do polímero modificado devido à alquilação.

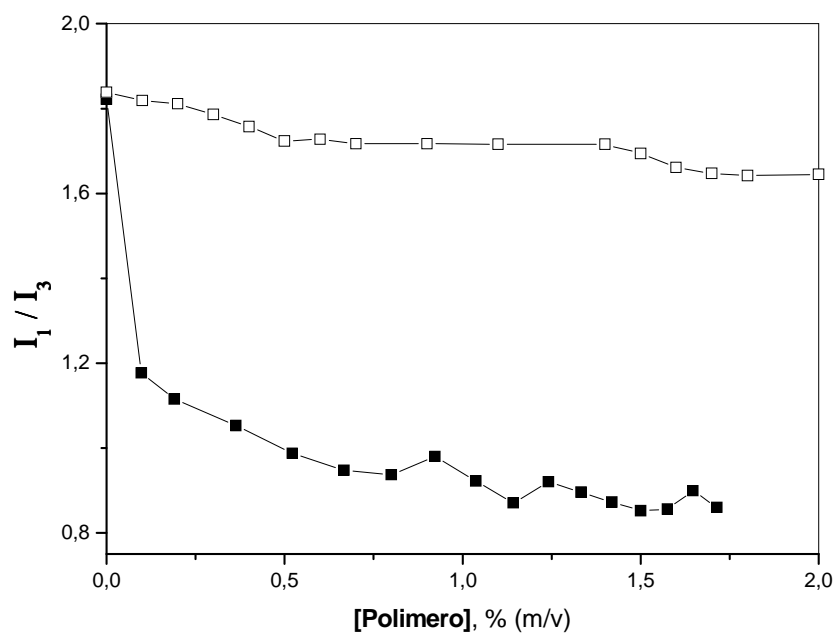


Figura 13. Gráfico de fluorescência do pireno para PEI (□) e PEI-DoD (■).

A partir da razão das intensidades de fluorescência do pireno em função da concentração de SDS adicionada à solução, pode-se observar também uma associação entre o PEI-DoD e SDS. Abaixo encontra-se o gráfico (**Figura 14**) da razão das intensidades do pireno, I_1/I_3 , em função da concentração de SDS.

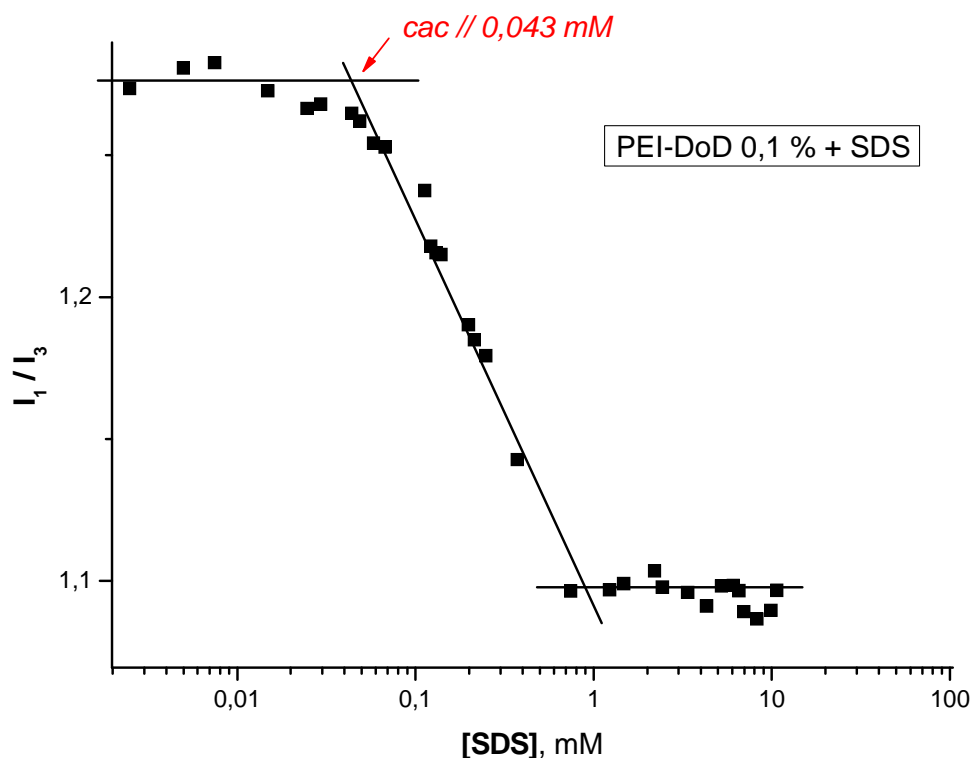


Figura 14. Gráfico de fluorescência do pireno em função da [SDS].

Observa-se que, após um valor crítico, a fluorescência do pireno decresce até atingir um valor limite, mantendo-se constante a partir deste. A diminuição da razão entre I_1/I_3 indica o início da formação de complexos PEI-DoD-SDS, valor denominado de concentração de agregação crítica, *cac*, confirmado pelo valor abaixo da concentração micelar crítica (*cmc*; 6,5 mM) do SDS. A razão das intensidades decresce, pois o ambiente em que a molécula de pireno, apolar, está localizada está sendo modificado.

A interação entre PEI-SDS já foi caracterizada no nosso laboratório e, para efeitos de comparação, os valores encontrados para a *cac*, a concentração micelar crítica do SDS, *cmc*, e os obtidos com o polímero modificado estão sumarizados na **Tabela 1**.

Sistema	<i>cmc</i> , mM	<i>cac</i> , mM
SDS	6,50	-
PEI-SDS	-	0,025
PEI-DoD-SDS	-	0,043

Tabela 1. Estudo da interação entre PEI e PEI-DoD com SDS.

Verificando os valores obtidos, pode-se afirmar que o PEI forma complexos em menores concentrações com o SDS que o PEI-DoD. Uma explicação seria o fato de PEI-DoD ser N-alquilado, diminuindo assim as fortes interações eletrostáticas entre o polímero, catiônico, e o surfactante aniônico SDS.

Estudo semelhante foi feito com outro surfactante aniônico, o dodecanoato de sódio, SDoD. Pode-se observar um decréscimo no valor de I_1/I_3 para o pireno, semelhante ao observado para o SDS, porém o valor da concentração de SDoD em que há um decréscimo da razão das intensidades do pireno é maior em relação ao SDS (**Figura 15**). Novamente, o valor em que a razão I_1/I_3 decresce encontra-se abaixo do valor da *cmc* do surfactante (23,6 mM, pela técnica de tensão superficial²³), indicando uma associação do SDoD com o polímero. A concentração de SDoD necessária para o início da formação de complexos entre o surfactante SDoD e o PEI-DoD, *cac*, encontrada foi de 0,14 mM.

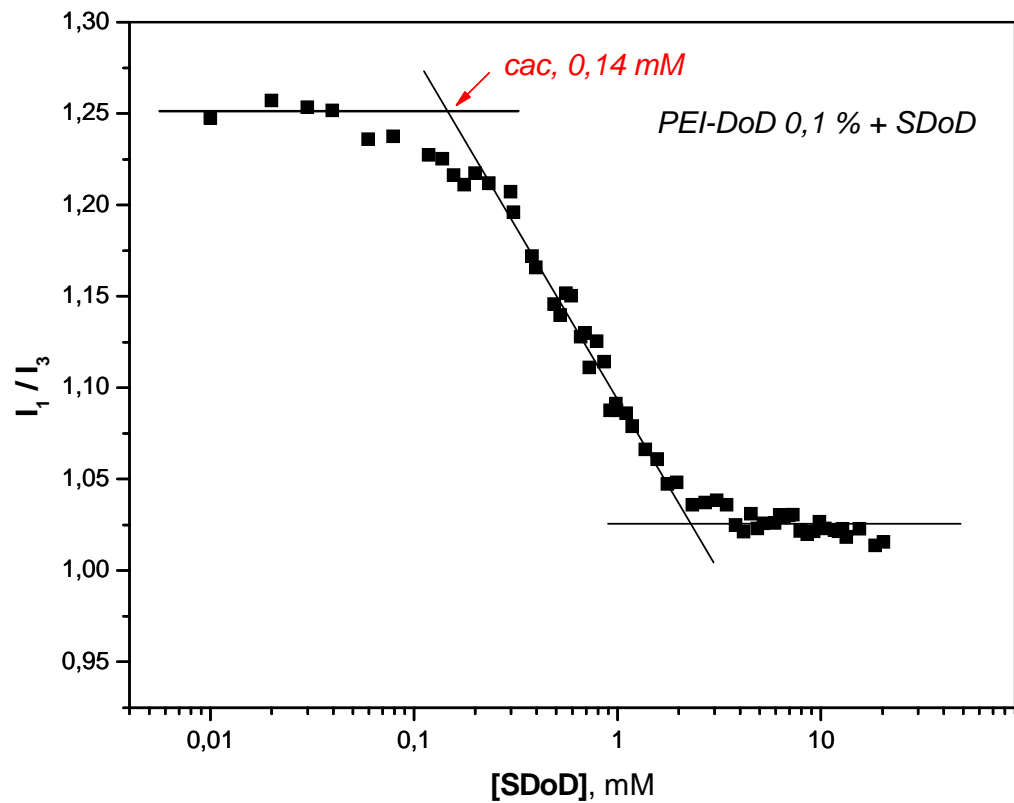


Figura 15. Gráfico de fluorescência do pireno em função da [SDoD].

5.3 Preparo e caracterização das emulsões

Foram preparadas emulsões com concentrações de 0,1 % de PEI-DoD, com e sem a presença de lecitina, e com concentração de 0,5 % de PEI-DoD, com e sem a presença de lecitina. Todas as emulsões apresentaram aspecto leitoso, conforme a **Figura 16** abaixo.



Figura 16. Emulsões preparadas. A: PEI-DoD 0,5 % com lecitina; B: PEI-DoD 0,5 % sem lecitina; C: PEI-DoD 0,1 % sem lecitina; D: PEI-DoD 0,1 % com lecitina.

As emulsões foram caracterizadas físico-quimicamente através do equipamento *Zetasizer Nano Series*. Uma das caracterizações feitas foi o tamanho das gotículas. Primeiramente, a intensidade em função da distribuição de tamanho das gotículas para as emulsões de PEI-DoD 0,5 % e 0,1 % com e sem lecitina estão demonstradas na **Figura 17**. Pode-se observar que a presença de lecitina não altera de forma significativa o tamanho das partículas para as emulsões de PEI-DoD 0,5 %. Já a presença de lecitina nas emulsões de PEI-DoD 0,1 % resultou em uma significativa diminuição do tamanho das gotículas, como também sua polidispersidade.

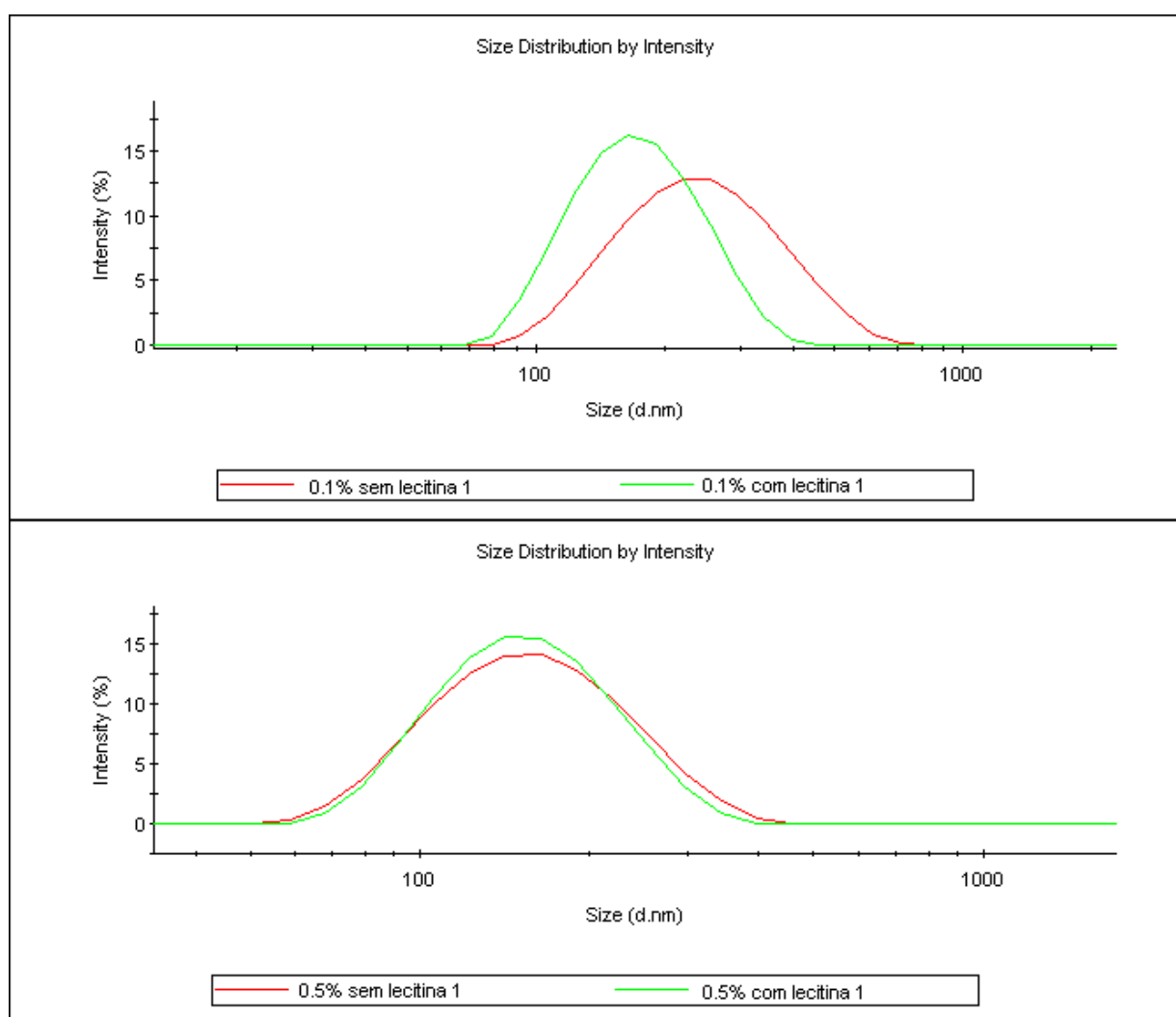


Figura 17. Gráfico de distribuição do tamanho médio das gotículas para emulsões de PEI-DoD.

O efeito da concentração do polímero na distribuição do tamanho médio das gotículas também foi analisado. Na ausência de lecitina, uma maior concentração de polímero resultou em uma diminuição do tamanho das gotículas, como pode ser observado na **Figura 18**. Já na presença de lecitina o efeito é diminuído; o tamanho das gotículas não é tão afetado com um aumento na concentração de polímero.

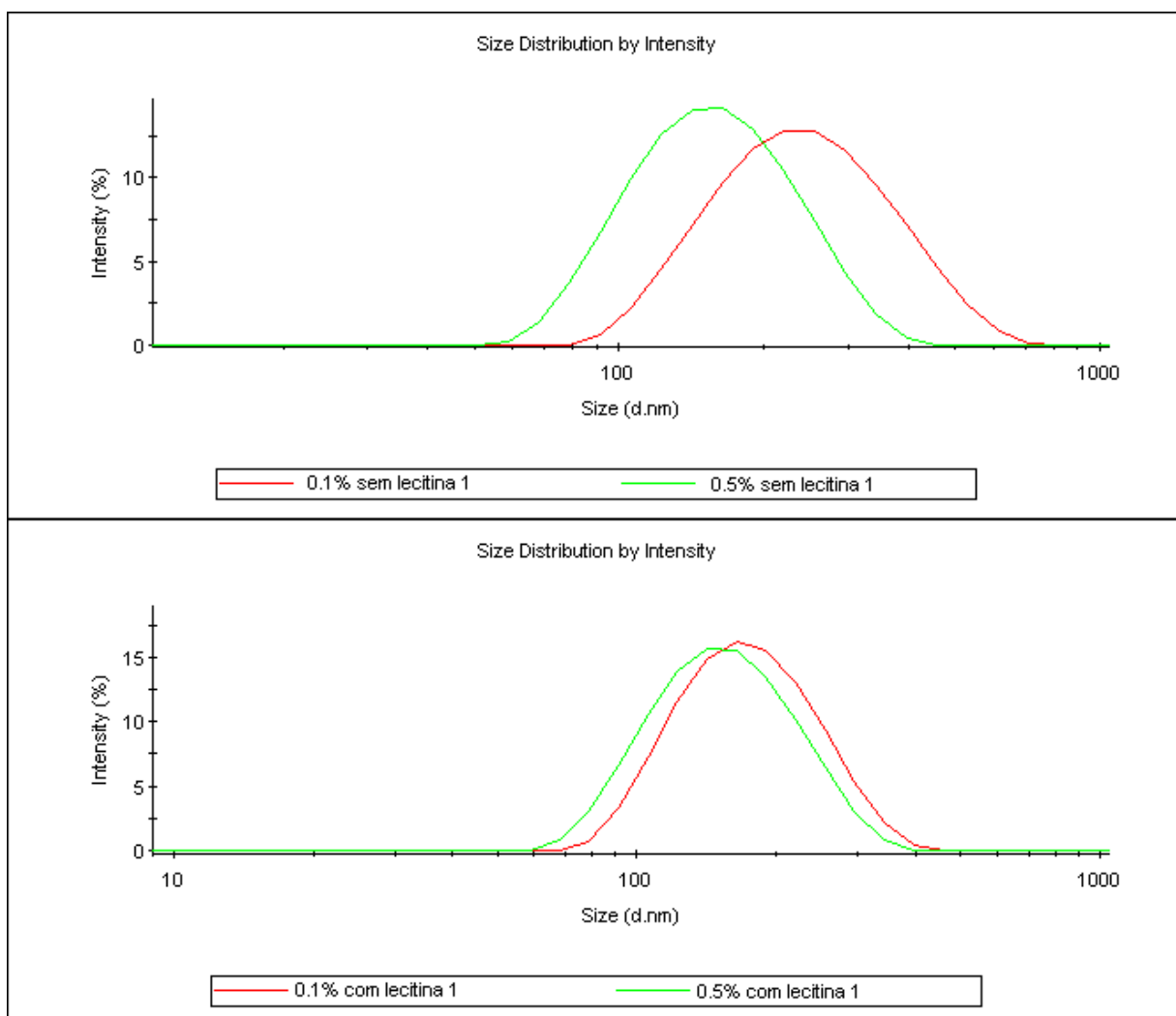


Figura 18. Gráfico de distribuição do tamanho médio das gotículas para emulsões de PEI-DoD.

Abaixo, na **Tabela 2**, encontram-se os valores do tamanho médio das gotículas, em *nm*, obtidos para as emulsões de PEI-DoD como também a polidispersidade das gotículas. Observa-se que a lecitina diminui o tamanho médio das gotículas, e o efeito é mais pronunciado para a concentração mais baixa de polímero. Ao aumentar a concentração de polímero, o efeito da lecitina é menos pronunciado, porém o tamanho médio das gotículas diminui.

As lecitinas purificadas da gema do ovo consistem basicamente de fosfatidilcolina (80,0 %), fosfatidiletanolamina (17,9 %), lisofosfatidilcolina (0,2 %),

esfingomielina (0,1 %), e outros (1,8 %). Elas consistem de uma região hidrofílica e uma região hidrofóbica em suas moléculas, e tem sido usadas como emulsificantes em emulsões parenterais devido a sua biocompatibilidade e biodegradabilidade.²⁴ Devido a suas características químicas e seu uso já conhecido como emulsificante, era de se esperar, portanto, que a presença de lecitina contribuísse com a formação de gotículas de emulsões menores e, conseqüentemente, mais estáveis.

Emulsões PEI-DoD	0,1 % sem lecitina	0,1 % com lecitina	0,5 % sem lecitina	0,5 % com lecitina
<i>Z, nm</i>	215,9	161,5	143,7	141,4
<i>Pdi, nm</i>	0,252	0,106	0,133	0,118

Tabela 2. Tamanho médio, *Z*, e a polidispersidade, *Pdi*, das gotículas para as emulsões de PEI-DoD.

Pode-se observar também que a presença de lecitina diminui a polidispersidade das gotículas, gerando assim emulsões com gotículas mais homogêneas, de aproximadamente o mesmo tamanho. O efeito da lecitina é mais pronunciado na concentração mais baixa de polímero, 0,1 %.

O potencial zeta das emulsões também foi medido. Altos potenciais de superfície garantem uma alta barreira de energia, que causa a repulsão de gotículas adjacentes da emulsão e resulta na formação de emulsões estáveis. Um alto potencial zeta implica em resistência à coalescência e resulta na formação de emulsões estáveis devido a repulsão eletrostática de gotículas adjacentes da emulsão.²⁴ Pode-se observar que, com a presença de lecitina e [PEI-DoD] 0,5 % o potencial zeta teve um pequeno aumento; com a concentração de PEI-DoD 0,1 % o efeito é ainda menos verificado. A magnitude do potencial zeta das gotículas das emulsões de PEI-DoD está demonstrado na **Figura 19**.

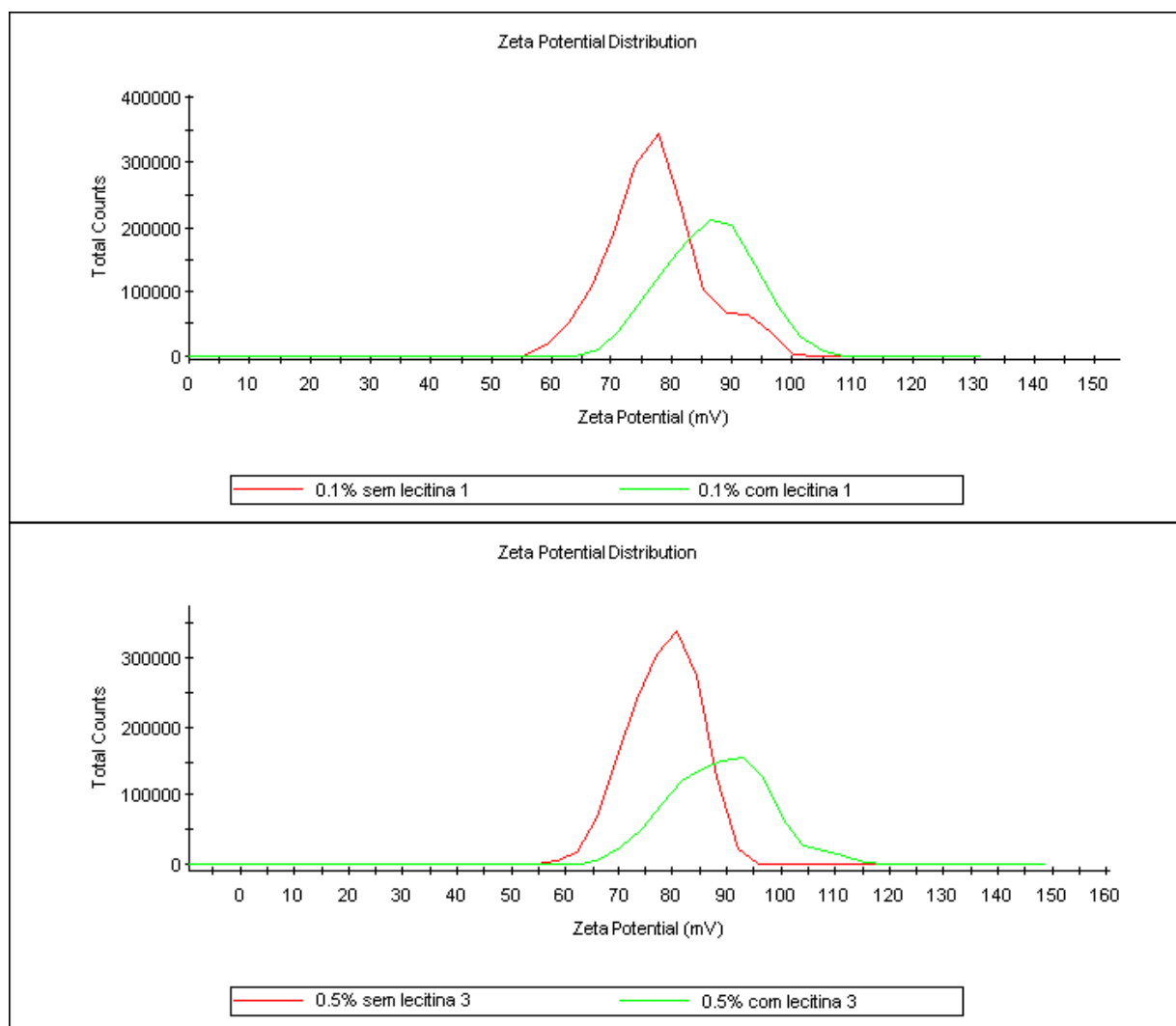


Figura 19. Gráfico de potencial zeta para as emulsões de PEI-DoD.

Também pode-se verificar o efeito do aumento na concentração do PEI-DoD no potencial zeta das gotículas (**Figura 20**). Um aumento na concentração de polímero trouxe um pequeno aumento no potencial zeta das emulsões preparadas na presença de lecitina; em sua ausência, o efeito foi inverso, e o potencial zeta diminuiu ligeiramente com o aumento da concentração de polímero.

O potencial zeta é influenciado pelo emulsificante usado no preparo da emulsão. Em outras palavras, depende no grau de ionização do emulsificante.²⁴ O potencial zeta para as emulsões preparadas pouco variou com a presença de lecitina e um aumento da concentração de polímero. Uma razão para esse efeito é as gotículas de emulsão estarem saturadas de carga positiva, oriundas do PEI-DoD, já na concentração de 0,1

%; sendo assim, tanto um aumento na concentração de polímero como a presença de um surfactante zwiteriônico como a lecitina não altera significativamente o potencial zeta. Efeitos semelhantes estão descritos na literatura.^{18,25}

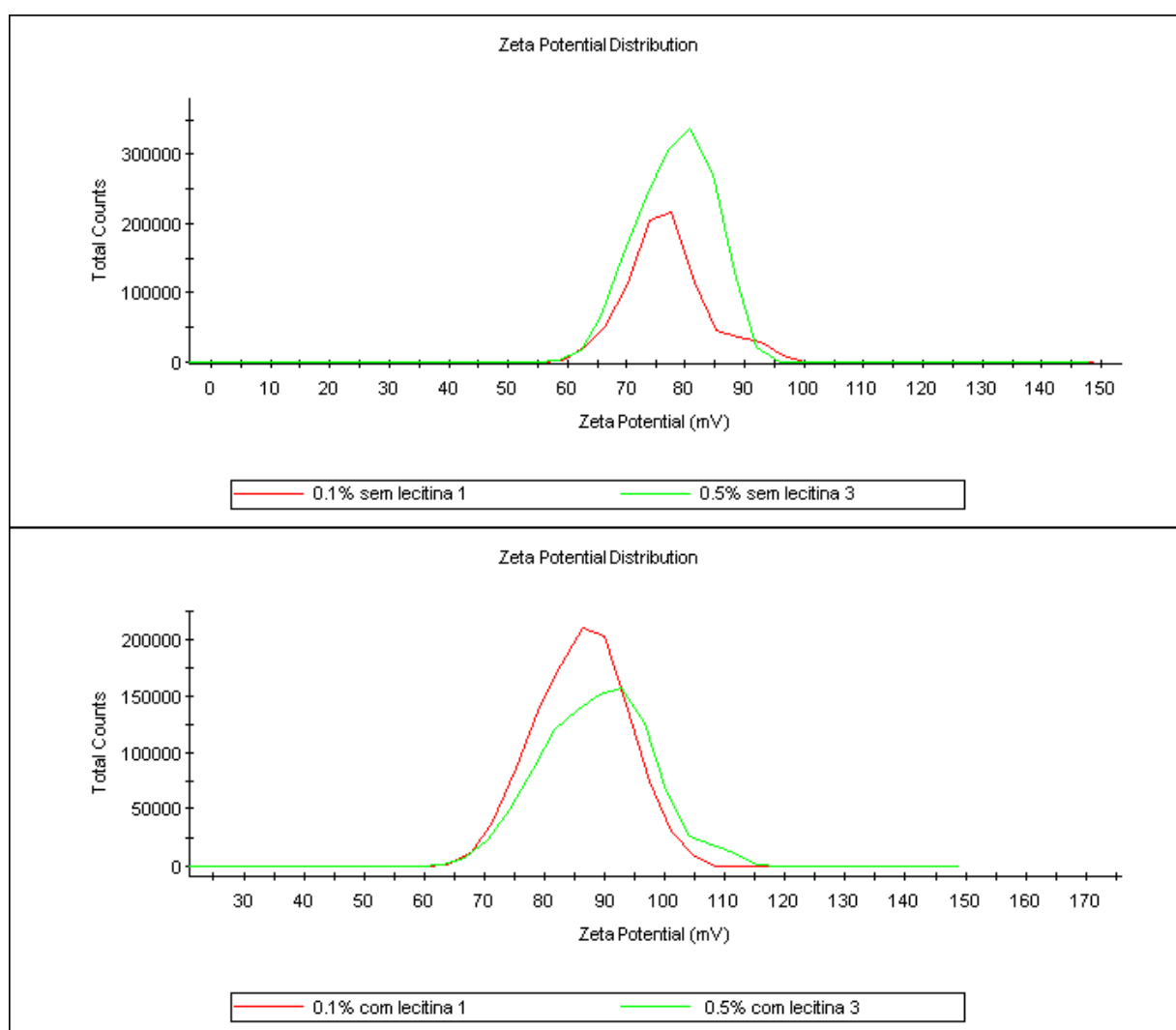


Figura 20. Gráfico de potencial zeta para as emulsões de PEI-DoD.

O potencial zeta médio encontrado para as emulsões de PEI-DoD está demonstrado na **Tabela 3**. A presença de lecitina aumentou ligeiramente o potencial zeta das gotículas; um aumento na concentração de polímero manteve praticamente constante o valor do potencial.

Emulsões PEI-DoD	0,1 % sem lecitina	0,1 % com lecitina	0,5 % sem lecitina	0,5 % com lecitina
Potencial zeta, <i>mV</i>	68,8	70,0	66,2	73,1

Tabela 3. Potencial zeta médio das gotículas para as emulsões de PEI-DoD.

Assim, pode-se observar que o aumento da concentração de polímero não teve um efeito muito significativo no potencial zeta, assim como a presença de lecitina. Porém, o potencial zeta obtido em todas as emulsões, em torno de 65-70 mV, é um valor considerado ótimo para a estabilidade de emulsões, resultando em emulsões consideravelmente estáveis.

6. CONCLUSÃO

A síntese do polímero derivado PEI-DoD demonstrou ser eficiente de acordo com a metodologia empregada. Espectros de RMN-¹H confirmaram a síntese do derivado dodecilado do PEI com aproximadamente 10 % de dodecilação, como também ensaios de fluorescência demonstraram um aumento da hidrofobicidade do meio em relação ao PEI, evidenciando assim a alquilação do polímero.

Os estudos realizados do polímero hidrofobicamente modificado com os surfactantes aniônicos SDS demonstraram um perfil semelhante ao PEI, porém com uma concentração de agregação micelar crítica maior que o PEI. Isto pode ser devido ao menor grau de ionização do polímero devido à alquilação, diminuindo assim as fortes interações eletrostáticas entre o polímero, catiônico, e os surfactantes aniônicos.

O PEI-DoD mostrou-se eficaz no preparo de emulsões do tipo óleo-em-água. A presença de outro surfactante, com caráter mais hidrofóbico (lecitina), melhorou a estabilidade das emulsões, assim como também uma maior concentração de polímero (0,5 % m/v). As emulsões mais estáveis, com o menor tamanho médio de gotículas, gotículas mais homogêneas e maior potencial zeta foram obtidas com [PEI-DoD] 0,5 % na presença de lecitina.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DE PAOLI, M. A.; SPINACE, M. A. S.. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, Campinas, vol. 28, p.65-72, 2005.
2. SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. New York: Wiley-Interscience, 2. ed., 1992. 594 p.
3. NAM, Y. S.; et. al. New Micelle-like Polymer Aggregates Made From PEI-PLGA Diblock Copolymers: Micellar Characteristics and Cellular Uptake. **Biomaterials**, n. 24, p.2053-2059, 2003.
4. DAVIES, P. B.; NEIVANDT, D. J.; WINDSOR, R. Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate in the Presence of Poly(ethyleneimine) and Sodium Chloride Studied Using Sum Frequency Vibrational Spectroscopy. **Langmuir**, Cambridge, n. 17, p.7306-7312, 2001.
5. SUH, J.; PAIK, H.; HWANG, B. K. Ionization of poly(ethyleneimine) and poly(allylamine) at various pH's. **Bioorganic Chemistry**, Seoul, v. 22, p. 3118-321, 1994.
6. SHAW, Duncan J.. **Colloid & Surface Chemistry**. 4. ed. Oxford: Elsevier Science, 1992. 306 p.
7. ZAKHAROVA, F. G. et. Al. Sodium dodecyl sulfate – polyethyleneimine – water system. Self organization and catalytic activity. **Russian Chemical Bulletin**, Kazan, v. 54, p. 641-649, 2005.
8. MESZAROS, R. et al. Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Polyethyleneimine: Surfactant-Induced Polymer Solution Colloid Dispersion Transition. **Langmuir**, Budapest, n. 19, p.609-615, 2003.

9. SOVILJ, V. J.; PETROVIC, L. B. Influence of hydroxypropylmethyl cellulose-sodium dodecylsulfate interaction on the solution conductivity and viscosity and emulsion stability. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, p. 41-49, 2006.
10. WANG, H.; WANG, Y.; YAN, H. Binding of sodium dodecyl sulfate with linear and branched polyethyleneimines in aqueous solution at different pH values. **Langmuir**, v. 22, p. 1526-1533, 2006.
11. ANSEL, H. C.; POPOVICH, N. C.; ALLEN, L. V. **Farmacotécnica: formas farmacêuticas e sistemas de liberação de fármacos**. São Paulo: Premium, 6. ed. 2000. 568 p.
12. BARNES, G. T.; GENTLE, I. R. **Interfacial Science: An Introduction**. Oxford: Oxford University Press, 2005. 247 p.
13. TADROS, Th. F. et al. Stabilization of emulsions using polymeric surfactants based on inulin. **Advances In Colloid And Surface Science**, Workingham, n. 108, p.207-226, 2004.
14. COMAS, D. I.; TOMAS, M. C.; WAGNER, J. R.. Creaming stability of oil in water (O/W) emulsions: Influence of pH on soybean protein – lecithin interaction. **Food Hydrocolloids**, Buenos Aires, n. 20, p.990-996, 2005.
15. BINKS, B. P.; LUMSDON, S. O. Influence of Particle Wettability on the Type and Stability of Surfactant-Free Emulsions. **Langmuir**, n. 16, p.8622-8631, 2000.
16. DICKINSON, E. **An Introduction to Food Colloids**. London: Oxford University Press, 1992.
17. PRESTIDGE, C. A.; SIMOVIC, S. Nanoparticles of Varying Hydrophobicity at the Emulsion Droplet-Water Interface: Adsorption and Coalescence Stability. **Langmuir**, n. 20, p.8357-8365, 2004.

18. TEIXEIRA, H.; et. al. Effect of cationic lipid composition on properties of oligonucleotide/emulsion complexes: Physical-chemical and release studies. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 352, p. 280-286, 2008.
19. PUGH, R. J. et al. The role of particles in stabilizing foams and emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, Melbourne, n. 137, p.57-81, 2007.
20. GUILBAULT, G. G. **Practical Fluorescence**: Theory, methods, and techniques. New York: Marcel Dekker, 1973. 664 p.
21. STRAUSS, U. P.; SCHLESINGER, M. S. Effects of Alkyl Group Size and Counterion type on the behavior of copolymers of maleic anhydride and alkyl vinyl ethers. 2. Fluorescence of danysated copolymers. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 82, p. 1627-1632, 1978.
22. BELLETTINI; Ismael C. Dissertação de mestrado em andamento. Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2009. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.
23. ZANETTE, D.; FRESCURA, V. L. A. Ideal mixing of polymer-surfactant complexes of polyethylene oxide and sodium dodecyl sulfate plus sodium dodecanoate. **Journal of Colloid and Interface Science**, 213, p. 379-385, 1999.
24. ISHII, F; KAWAGUCHI, E.; SHIMOKAWA, K. Physicochemical properties of structured phosphatidylcholine in drug carrier lipid emulsions for drug delivery systems. **Colloids and Surfaces B**, v. 62, p. 130-135, 2008.
25. RABINOVICH-GUILATT, R. et. al. Extensive surface studies help to analyze zeta potential data: the case of cationic emulsions. **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 131, p. 1-13, 2004.

8. ANEXOS

8.1 Espectro de RMN- ^1H do PEI-DoD 10 %

